
Japanese Patent Application, First Publication No. S59-173206

Date of First Publication: October 1, 1984

Int. Cl.	Id. No.	Internal Id. No.
B 22 F 9/20		7141-4K

Claims: 1

Examination: Not requested

Japanese Patent Application No. S58-243037

Application Date: December 21, 1983

Priority Date: December 21, 1982, FRANCE
(FR) (31)8221483

**Title of the Invention: METHOD OF REDUCING A METALLIC
COMPOUND BY POLYOL AND A POWDERED
METAL MANUFACTURED BY THIS METHOD**

**Inventors: Michel Figlarz
Fernando Fievet
Jean Pierre Lagier**
Applicant: Universite Paris VII

Agent: Minoru NAKAMURA

Description

1. Title of the Invention

**METHOD OF REDUCING A METALLIC COMPOUND BY POLYOL AND A
POWDERED METAL MANUFACTURED BY THIS METHOD**

2. Claims

(1) A reduction method in which a solid compound selected from among an oxide, hydroxide, or a salt of a metal into a liquid phase, characterized in that a suspension in which a starting material, specifically, a solid compound of a metal that is selected from a group consisting of gold, palladium, platinum, iridium, osmium, copper, tin, nickel, cobalt, lead, and cadmium, is suspended in a liquid polyol or a polyol mixture at a reacting temperature, this suspension being heated to a temperature of at least 85° C, and thereby the solid compound is reduced by polyol and the generated metallic precipitate is separated.

.....

(5) A reduction method according to claim 4, characterized in that the glycol is selected at a reacting temperature from among a group consisting of a liquid ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, dipropylene glycol, and polyethylene glycol.

3. Detailed Description of the Invention

.....

In the reduction method described above, the present invention provides a reduction method in which:

- (a) the starting material is nickel hydroxide Ni(OH)_2 , nickel oxide NiO , or a nickel salt such as nickel acetate,
- (b) the starting material is copper hydroxide Cu(OH)_2 , copper oxide CuO or Cu_2O , or a copper salt such as copper acetate or copper sulfate,
- (c) the starting material is a silver salt such as silver acetate,
- (d) the starting material is cobalt hydroxide Co(OH)_2 , cobalt oxide Co_3O_4 , or a cobalt salt, or
- (e) the starting material is cadmium hydroxide Cd(OH)_2 or a cadmium salt.

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—173206

⑬ Int. Cl.³
B 22 F 9/20

識別記号

庁内整理番号
7141—4K

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 金属化合物をポリオールにより還元する方法
並びにこの方法によつて製造される粉末金属

⑯ 特 願 昭58—243037

⑰ 出 願 昭58(1983)12月21日

優先権主張 ⑱ 1982年12月21日 ⑲ フランス
(FR) ⑳ 8221483

㉑ 発 明 者 ミツシエル・フィグラール
フランス国94200イヴリ・アベ
ニュー・ダニエル・カサノヴァ
79-81

㉒ 発 明 者 フェルナンド・フィエヴェ

フランス国75019パリ・リユー
・アーシェポー22

㉓ 発 明 者 ジャン・ピエール・ラジエー
フランス国91450ソワシ・スユ
ール・セヌ・リユー・ノート
ル・ダム13

㉔ 出 願 人 ユニヴァーシテ・パリ・セティ
エーム
フランス国75221パリ・セデッ
クス05プラーヌ・ジュシウ2

㉕ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称 金属化合物をポリオールにより
還元する方法並びにこの方法に
よつて製造される粉末金属

2. 特許請求の範囲

(1) 金属の酸化物、水酸化物又は塩の中から選ばれた固体化合物を液相中で還元する方法において、出発物質即ち金、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、銻、銀、ニッケル、コバルト、鉛及びカドミウムから成る群の中から選ばれた金属の上記固体化合物を反応温度において液状のポリオール又はポリオール混合物に懸濁させた懸濁体を少くとも85℃の温度に加熱することにより、上記固体化合物をポリオールにより還元することと、生成した金属析出物を分離することを特徴とする還元方法。

(2) 少くとも100℃特に100～350℃の温度において操作することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の還元方法。

(3) 上記ポリオールが反応温度において液状の脂

肪族グリコール又は対応のグリコールのポリエーテルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の還元方法。

(4) 上記ポリオールがその主鎖に6個以下の炭素原子を有するアルキレングリコール又はこれらのアルキレングリコールから誘導されたポリアルキレングリコールである特許請求の範囲第3項記載の還元方法。

(5) 上記グリコールを反応温度において液状のエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジプロピレングリコール及びポリエチレングリコールから成る群の中から選ぶことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の還元方法。

(6) 上記ポリエチレングリコールを、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ナトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール300から成る群の中から選ぶことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の還元方法。

(7) 上記ポリオールがグリコールであることを特

徴とする特許請求の範囲第1項記載の還元方法。

- (8) 上記出発物質が水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、酸化ニッケル NiO 又はニッケル塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1～7項のいずれか1項記載の還元方法。
- (9) 上記出発物質が水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、酸化銅 CuO もしくは Cu_2O 又は銅塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1～7項のいずれか1項記載の還元方法。
- (10) 上記出発物質が銀塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1～7項のいずれか1項記載の還元方法。
- (11) 上記出発物質が水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、酸化コバルト Co_3O_4 又はコバルト塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1～7項のいずれか1項記載の還元方法。
- (12) 上記出発物質が酸化鉛又は鉛塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1～7項のいずれか1項記載の還元方法。
- (13) 上記出発物質が水酸化カドミウム $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 又は

はカドミウム塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1～7項のいずれか1項記載の還元方法。

- (14) 特許請求の範囲第1～13項のいずれか1項記載の還元方法により製造されたものであることを特徴とする金属粉末。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、固体の金属化合物を液相で還元する方法、並びにこの還元方法により製造された金属粉末に関する。

金属は周知のように、焼結合金、多孔質の焼結製品（フィルター、自動潤滑性のクッションなど）、複合製品（セルメットなど）、導電性接着剤（例えば銀その他の金属をベースとするもの）又は触媒の製造などの多くの用途に、粉末の形で用いられている。また粉末状の磁性金属は特に磁気テープ、磁気カード、磁気チケット又は磁気ディスクの製造に用いられている。

或る種の金属の種々の化合物をポリオールで還元することにより、これらの金属のミクロン単位の粉末が得られることが見出されている。実際にポリオールは、金属の状態（酸化度等）の状態まで出発化合物を還元するに足る還元能力を備えていることが見出されている。

本発明による還元方法は、簡単に経済的なことと、純金属を得るために工業的に容易に応用可能

なことから、特に粉末冶金技術において有用と考えられる。

また、後述する実施例からも明らかなように、粒子の大きさと形状及びその均質性は或る場合には、出発化合物と使用するポリオールとのうちどちらか一方又は両方の性質を操作することによって制御可能である。

本発明による還元方法は、特にニッケル、銅及びコバルトの場合のように、或る種の金属の冶金学的回収にも有用に適合される。

本発明による還元方法は、次のような驚くべき性質を備えている。

- (1) 固体の出発化合物の溶解度が低いにも拘らず、溶解-溶液内の還元-溶液からの金属の発生及び成長という一般的な機構に従って還元が起こる。この機構は、出発化合物の粒子の形状と生成した金属粒子との間に直接の関係が存在しないという事実から推定することができる。また、いくつかの特別の例では、出発物質の完全な溶解は金属相の現出に先行するので、この溶解を

直接観察することができる。

- (イ) 本発明の還元方法に使用されるポリオールは、イオン化傾向の大きな金属のみならずイオン化傾向の比較的小さい金属例えばニッケル、コバルト又は鉛を得るにも充分な還元能力を備えている。また驚くべきことに、本発明によれば、鉛と錫とが同様のイオン化傾向を示すにも拘らず、鉛は製造できても錫は製造できないことが確められている。

本発明により、金属の酸化物、水酸化物又は塩の中から選ばれた固体化合物を液相中で還元する方法において、出発物質即ち金、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、銅、銀、ニッケル、コバルト、鉛、及びカドミウムから成る群中から選ばれた金属の上記固体化合物を反応温度にある液状ポリオール又はその混合物中に懸濁させて得た懸濁体を反応温度に加熱することにより、上記固体化合物をポリオールにより還元することと、生成した金属析出物を分離することとを特徴とする還元方法が提供される。

が、その程度は大きくない。

ニッケル及びコバルトの炭化物は特にプラスチック材料の充填材として用いられる。

本発明による還元方法の特定の実施態様は、次の特徴を単独にか又は組合せて備えていてもよい。

- (イ) 85℃よりも高い温度、特に100℃よりも高い温度で一般に操作してもよい。例えばポリオールの沸騰温度特に100～350℃の温度で、また別の場合には150～350℃の温度で反応を行なつても、沸点よりも低い温度で操作してもよく、また出発物質を冷間で懸濁体とした後に加熱しても、予め加熱したポリオールに出発物質を懸濁させてもよい。
- (ロ) ポリオールは、反応温度において液状の脂肪族グリコール又は対応のグリコールのポリエーテルである。脂肪族グリコールの例としては、6個以下の炭素原子を主鎖上に有するアルキレングリコール即ちエタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール及

本発明による還元方法が固体の出発化合物を予め溶解化するための特別の処置を必要とせず実施可能なことをここで指摘することは重要である(この出発化合物は、どんなに難溶性でも、ポリオール中では徐々に溶解化される)。特に本発明方法において厳密に無水の出発物質を使用せねばならないということもないのに、操作に当り水を添加することは必要ではない。

また或る場合には、得られた金属粉末は、固体の形又は明確に規定された炭化物の形で炭素を含有している。

即ち、水酸化ニッケルの結晶(リーデル・ド・ヘーン社製)を、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールにより沸騰状態において処理すると、X線分光検査により炭化物 Ni_3C と同定された非磁性の黒色の化合物が得られる。ニッケル粉末を沸騰しているグリコール中において処理した場合にも、これらの化合物が生成されることを指摘すべきであろう。水酸化コバルトにおいても炭化が観察される

びヘキサングリコール並びにこれらのアルキレングリコールから誘導されたポリアルキレングリコールがある。

- (イ) ポリオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジプロピレングリコール及び反応温度で液状のポリエチレングリコール、例えばポリエチレングリコール300から成る群中から選ばれる。
- (ロ) 上記ポリオールはグリセロールである。
- (ハ) 反応が終了するか、又は転化率が所定の最小の限界値に到達するに足る時間のあいだ還元反応を実施する。この時間は一般に数10分ないし数日である。
- (ニ) 或る場合には、還元ガス例えば水素を反応媒体に添加して反応を促進してもよい。
- (ホ) 反応終了時に、濾過又は遠心分離によつて、生成した金属析出物を分離する。
- 特に有用なポリオールとしては、次の1種のジオール、即ちエチレングリコール、ジエチレング

リコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール及び2,3-ブタンジオールが挙げられる。これらのグリコールは還元能力が高く、沸点が $185 \sim 328^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、熱安定性が高く、コストが低いため、特に有用なことがわかつている。またこれらのグリコールは毒性の問題をほとんど起こさない。

エチレングリコールによつては還元反応は困難であるが、より高度な同族体（ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなど）を使用すると、より短い反応時間でよりよい結果が得られることが多い。例えば鉛及びカドミウムの場合にはそうなる。しかしこの法則は一般的ではないことに注意すべきである。

なお、良好な条件の下では、ポリオール約 $1 \sim 2\text{g}$ を用いて、 100g の金属が取得される。

経済的見地から、反応後に粉末を分離した後、

直接行なうか又は液状残留物を分割により再処理するに行なうかのどちらかの仕方でも溶剤を再利用することができる。

種々のパラメーター、例えば反応温度、使用したポリオールの性質、出発物質の性質などを変えることにより、同一の金属について取得される試料の形態学的特性を変化させ得ることも、ここで指摘すべきであろう。

これらの要因の合理的な適用と実験的観察との組合せにより、非常に多種の形状及び粒径を備えた粒子が得られる。これは特に下記の実施例に示されている。

また粉末の場合に特に重要な特性である見かけの容積質量も、使用した調製方法と共に変動し得る。

例えば銅及びニッケルの場合には次の数値が確認されている。

銅の見かけの容積質量……… $0.7 \sim 3.1\text{g/cm}^3$
 ニッケルの見かけの容積質量……… $0.35 \sim 1.69\text{g/cm}^3$
 特に全部の得られた粉末において、これらが非

常に微細でも、発火現象が認められないことは、注目すべきことである（乾式形態において発火性を普通に備えているコバルト及びニッケルについては、非常に重要な点である）。

本発明は、上記の還元方法において、

- (i) 出発物質が水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、酸化ニッケル NiO 又はニッケル塩例えば酢酸ニッケルであり、
- (ii) 出発物質が水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、酸化銅 CuO 又は Cu_2O 、或いは銅塩、例えば酢酸第二銅又は硫酸第二銅であり、
- (iii) 出発物質が、銅塩例えば酢酸銅であり、
- (iv) 出発物質が水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、酸化コバルト Co_3O_4 又はコバルト塩であり、或いは
- (v) 出発物質が水酸化カドミウム $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 又はカドミウム塩である、上記還元方法を提供する。

本発明は、上述した還元方法によつて得た粉末、特に以下の実施例に示される金属の粉末も提供する。

実施例 /

リーガル・ド・レーン社から市販されている技術的等級の水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を出発物質として使用した。この出発物質 12g を、磁気かき混ぜ装置付き加熱フラスコ上に破壊したガラス製のフラスコ内において、エチレングリコール 200cm^3 中に懸濁させた。フラスコ上に既知の循環水により冷却する冷却装置を取付けた。溶液を過流下に沸騰状態に保つた。6時間沸騰を維持した後、加熱を停止し、放冷させた。それ自身黒味がかつた色の溶液から析出した黒色の粉末を遠心分離によつて分離した。中間に遠心分離操作を介在させつつ析出物を数回アルコールで洗浄した。乾燥後に得られた固体生成物は黒色の微細な磁性粉末の形状であつた。このものはX線検査により金属ニッケルであることが認められた。走査型電子顕微鏡検査により金属粒子が平均直径 $0.3\mu\text{m}$ のはば六角形のディスク状になっていることが示された。転化は大体定量的であつた。

実施例 2

文献(1)に記載された方法に従つてオートクレーブ内において調製した水酸化ニッケルの結晶を沸騰しているエチレングリコールにより6日間同様に処理し、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の球状の金属ニッケル粉末を得た。文献(1)、S.ル・シラン及びM.フィグラーズ共著、「テルミとミカ・アクト5(1973)、319~326頁。

実施例 3

文献(2)の方法に従つて調製し沸騰状態のエチレングリコールにより4.2時間処理したターボストラティック水酸化ニッケルから同様に平均粒径 $1\mu\text{m}$ の非常に均質な球状のニッケル粉末を得た。この粉末はフィラメント状に凝集する傾向を示した。

文献(2)、S.ル・ビハーン、J.グエノー及びM.フィグラーズ共著、C. R. アカデミー・シエンス、パリ、Cシリーズ、1270、2131~2133頁(1970)。

において、3日間処理し、起立尖状端をもつた球形粒状物の形のコバルトを得た。この粒状物の平均粒径は $5\mu\text{m}$ であつた。

乾式法によつた場合の水素による還元には、完全な反応のために相当高い温度を必要とするのに反し、この例の方法による Co_3O_4 の還元温度が非常に低いことは、特に注目し得る。

実施例 7

K E K 社から市販されている水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を、同様に1時間30分沸騰状態のエチレングリコール中において還流下に処理し、ほぼ球状の非常に微細で均質な粒状の銅(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)を得た。

実施例 8

メルク社から市販されている酢酸銅 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を2時間30分沸騰中のエチレングリコール中において、同様に処理し、平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ の粒状の銅を得た。

実施例 9

メルク社から市販されている CuO を3時間沸騰

実施例 4

文献3の方法に従つて調製した非常に微細な酸化ニッケル NiO を同様に沸騰状態のエチレングリコール中において6日間加熱したところ、不規則な粒子状(平均粒径 $0.1\mu\text{m}$)のニッケルが層状組織として析出していることが認められた。この粒子は団塊状に凝集した。

文献(3)、F. フィブレ及びM. フィグラーズ共著、「触媒作用」39(1975)、350~356頁。

実施例 5

リーデル・ド・レーン社から市販されている水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ を還流下に24時間過剰量のエチレングリコール中において沸騰状態で加熱して、同様に、平均粒径が $1\mu\text{m}$ のはほぼ球状のコバルトの粒状体を得た。この粒状物はフィラメント状に凝集する傾向を示した。

実施例 6

プロラボ社から市販されている酸化コバルト Co_3O_4 を同様に沸騰状態のエチレングリコール中

中のエチレングリコール中において同様に処理した。切子面を有する異質な粒径($0.5\sim 2\mu\text{m}$)の六角形の銅粒子を得た。粗大な粒子には一様な幾何学的な柄れが多く見られた。

実施例 10

プロラド社の硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を同様に25分間沸騰状態のグリセロール中において還流下に処理し、平均粒径約 $5\mu\text{m}$ のはほぼ球状の粒子と、長さが約 $10\mu\text{m}$ で幅が数 μm の棒状体との混合物の形の、析出物を得た。

実施例 11

K E K 社から市販されている水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を1時間30分沸騰状態のグリセロール中において還流下に同様に処理し、金属銅に転化させた。得られた粒子はエチレングリコールによつて得たものよりも著しく粗大であり、観察された粒子の平均粒径は約 $1\mu\text{m}$ であつた。比較的粗大な粒子の切子面には上記の柄れが生じていることが認められた。

実施例 12

プロラド社の酸化鉛 PbO を1時間30分沸騰状態のトリエチレングリコール中において処理し、長さが約 $0.5 \mu m$ で幅が約 $0.1 \mu m$ 以下の棒状体の形の鉛粉末を得た。このものは、平均粒径約 $2 \mu m$ の球状の団塊に凝集する傾向を示し、各々の団塊はかわら状に成った棒状体ないしは板状体から成っていた。

実施例 13

カルロ・エルバ社の水酸化カドミウム $Cd(OH)_2$ を3時間30分沸騰状態のジエチレングリコール中において同様に処理し、金属カドミウムを含有する懸濁体を生成させた。

実施例 14

$Co(OH)_2$ を出発物質として、ジエチレングリコール中において反応させ、約30分間で金属コバルトへの転化反応をほぼ終了させた。

実施例 15

プロラド社の酢酸銀を数時間沸騰状態のエチレングリコール中において同様に処理し、平均粒径

のポリエチレングリコール300中において処理し、数 $10 \mu m$ の粒子として金属銅を得た。

実施例 20

沸点 $189^\circ C$ のプロピレングリコール (1,2-プロパンジオール) $100 cc$ 中に PbO $5 g$ を添加し、20時間沸騰状態に保った。金属鉛が得られた。このものの粒子は非常に特徴的であり (約 $10 \sim 100 \mu m \times 0.5 \mu m$) の細長いフィラメントと直径 $0.5 \mu m$ の多少ともまとまった形の小板状物との混合物であった。

実施例 21

リーデル・ド・レーン社の $Ni(OH)_2$ $4 g$ を沸騰状態のジプロピレングリコール (沸点 $230^\circ C$) $100 cc$ 中に22時間保ち、金属ニッケルを得た。

実施例 22

ブタンジオール型の利用

(a) リーデル・ド・レーン社の $Ni(OH)_2$ の還元
1,2-ブタンジオール (沸点 $119^\circ C$) の利用
この溶剤 $100 cc$ 中において処理し68時

間沸騰状態に保った $Ni(OH)_2$ $2 g$ から金属ニッケルを得た。

実施例 16

ベントロン社の酢酸ニッケル $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ を出発物質とし、このものを2時間30分沸騰状態のエチレングリコール中において処理し、平均粒径約 $0.3 \mu m$ のほぼ球状の均質な粒状物としてのニッケル粉末を得た。

実施例 17

プロラド社の酸化鉛 PbO を2時間沸騰中のテトラエチレングリコール中において処理し、最大直径が $1 \sim 2 \mu m$ の非常に幾何学的な形状の粒子即ち球状、四面体及び八面体の粒子の混合物としての金属鉛の粒状物を得た。

実施例 18

PbO をジエチレングリコール中において還元し、直径約 $2 \mu m$ の非常に割れの多い球状の粒状物を得た。

実施例 19

メルク社の CuO $2 g$ を3時間沸騰状態で $100 cc$

間沸騰状態に保った $Ni(OH)_2$ $2 g$ から金属ニッケルを得た。

1,3-ブタンジオール (沸点 $207^\circ C$) の利用

同じ条件 ($2 g - 100 cc - 68$ 時間) の下に得た粉末は、この場合は薄緑色であり、ニッケルを含まなかった。

1,4-ブタンジオール (沸点 $230^\circ C$) の利用

加熱時間を短くした (18 時間) 以外は上記の場合と同様に操作した。反応によりニッケル粉末を得た。

2,3-ブタンジオール (沸点 $185^\circ C$) の利用

同じ条件 ($2 g - 100 cc - 18$ 時間) の下に1,4-ブタンジオールの場合と同一の結果が得られた。

(b) ターボストラティック $Ni(OH)_2$ の還元

この特別の水酸化物は、金属に還元することが非常に困難なことが見出された。4種のブタ

ンジオールについて同一の条件(28-100 cc-68時間)を用いた場合、2,3-ブタンジオールのみが相当量のニッケルを生成させることができた。

(c) ブタンジオール類の使用についての結論

4種の異性体の場合に還元は、2個のアルコール官能基の選択的な位置に依存することと、驚くべきことに、最良の還元剤が最低の沸点をもつたジオール(2,3-ブタンジオール)であることが示された。4種のジオールのうちで最も不良な還元剤は、1,3-ブタンジオールであるが、このものはCuOをCuに還元させ得ることに注目すべきである。温度要因がジオールの還元能力を考えた場合に支配的になる温度要因では必ずしもないことも指摘される。

実施例 23

エチレングリコール-グリセロール混合物の利用

プロラド社の技術等級のCuO 3.25gを、エチレングリコール3mlとグリセロール2mlとから成

場合、沸騰状態で50時間経過した後、リーデル・ド・ヘーン社のNi(OH)₂は還元されなかつた。

実施例 25

85℃におけるの銀の還元

酢酸銀/gをグリセロール/50cc中に入れ、得られた溶液をかき混ぜ、24時間86℃に保つた。平均粒径1~3μmの円形ローラー状の粒状の銀が得られた。

実施例 26

155℃におけるの銅の製造

メルク社のCuO 2gをエチレングリコール100ccと共に17時間155℃の温度を保つてかき混ぜた。得られた銅粒子(CuOを含まない)は、5~10μmの不整な多面体の形状をもち、まともな形の凝集体を形成する傾向を示した。その反対に、CuOを127℃で還元することは無効であつた。

実施例 27

補助還元ガスの利用

補助還元ガスの使用により、還元効率を高め、

る溶液5mlを入れた10mlフラスコ中において処理した。この混合物をかき混ぜ、約1時間昇温させた後、196±4℃の温度に1時間上記溶液を保持し、約170℃までかき混ぜつつ冷却し、次にかき混ぜずに冷却を終了させた。平均直径1~4μmの要素粒子から成る銅2.54gを得た。

実施例 24

比較例

上述した各例から明らかなように、多くのポリオール及びこれらのポリオールのポリエーテル(例えばエチレングリコール又はプロピレングリコールのポリエーテル)は、本発明方法に従つて使用することができる。

1価アルコールは適切ではないと考えられる。比較のため、エチレングリコールとはほぼ等しい沸点をもつたオクタノール中においてCu(OH)₂を沸騰状態で1時間30分処理したところ、金属銅の代りに、CuO-Cu₂Oの混合物が得られた。エチレングリコールにより還元を補完しても、還元はなお部分的であつた。同じオクタノールを用いた

還元反応を促進することができる。

例えば水素が還元ガスとして用いられる。この補助ガスの効果は、次の例に示される通りである。

リーデル・ド・ヘーン社のNi(OH)₂ 4gを含有するエチレングリコール200ccの溶液を約10時間150℃で処理し、その際に水素ガスを気泡状に作用させた。この処理後に得られた粉末は、残量の水酸化物と共に、特に金属ニッケルから成ることが示された。

ここには1つの例のみを示したが、補助還元ガスの使用による効果は一般的であることを、ここで指摘すべきであろう。なお、還元ガスには、水素以外のガスを必要に応じて使用しても差支えない。

実施例 28

粒径に対する温度の作用

この効果を示すため、CuO 2gをポリオール100cc中において、いろいろの温度で処理した。

エチレングリコール、150℃……粒径7.5μm
沸騰しているエチレン
グリコール(沸点197℃)……粒径2.5μm

沸騰しているジエチレングリコール(沸点245℃).....粒径0.2 μm

沸騰しているトリエチレングリコール(沸点278℃).....粒径0.2 μm

沸騰しているテトラエチレングリコール(沸点328℃).....粒径0.3 μm

沸騰しているポリエチレングリコール300.....粒径0.3 μm

従つて、反応温度が低いほど、得られた粒子の平均直径が小さいことがわかる。

実施例 29

エチレングリコール450 cc とグリセロール300 cc との混合物中において、コッホ・ライト社製の酸化銅 Cu_2O 170 g を処理した。この溶液を2/時間沸騰状態に保つた。この条件の下に、より粗大な切塊との混合物として、非常に微細な金属銅を得た。

実施例 30

塩酸コバルト $\text{CoCl}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 g を沸騰しているジエチレングリコール100 cc 中において処理した。69時間後に(立方体と六面体との混合物として)金属コバルトを得た。

実施例 31

炭化物の生成

リーデル・ド・ヘーン社の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 2 g をトリエチレングリコール200 cc 中において処理した。かき混ぜ及び沸騰を140時間維持した。得られた固体残留物は $\text{Ni}_3\text{C} - \text{Ni}(\text{OH})_2$ の混合物から成っていた。塩酸の作用によつて選択的に溶解させることにより、 Ni_3C を単離した。

リーデル・ド・ヘーン社の水酸化コバルトの場合にも、それほど明確ではないが、炭化物の生成が認められた。実際に、沸騰しているトリエチレングリコール中においてこの水酸化物を処理すると、コバルトと炭素とを重量比約10の割合で含有する黒色の磁性相が得られた。

手続補正書 (方式) 59.4.25
昭和 年 月 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特許願第243037号

2. 発明の名称 金属化合物をポリオールにより還元する方法並びにこの方法によって製造される粉末金属

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 ユニヴァーシテ パリ セティエーム

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 211-8741

氏名 (5995) 弁理士 中 村 稔

5. 補正命令の日付 昭和59年3月27日

6. 補正の対象 (1) 願 書
(2) 代理権を証明する書面
(3) 明細書
(4) 法人国新証明書

7. 補正の内容 別紙の通り

明細書の浄書(内容に変更なし)。